

卟啉镍分子的激发态和反饱和吸收

封继康* 高旭岭^{a)} 费浩生^{b)} 孙家钟^{a)}

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

用 INDO/CI 方法研究了卟啉镍分子的电子结构、紫外光谱、激发态, 并从理论上指出卟啉镍分子存在反饱和吸收的微观机制。

关键词: 卟啉镍, 激发态, 反饱和吸收。

金属卟啉及有关分子是很多生物化学过程的活性成分, 人们对此类分子进行了大量实验研究, 理论计算亦有很多报道^[1,2]。本文用量子化学方法研究卟啉镍分子的电子结构、紫外光谱、激发态分子动态学和反饱和吸收。

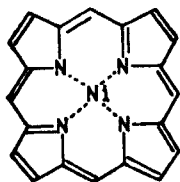


图 1 卟啉镍的化学结构

卟啉镍分子有 37 个原子, 其构型如图 1 所示, 属于 D_{4h} 。计算中几何参数取自 X 射线测定值^[3,4]。

卟啉镍分子有 122 个价电子, 具有反磁性的基态电子结构, 用 INDO/CI 方法^[5] 计算其 UV 谱, 计算时选取 14 个高占据分子轨道和 14 个低空轨道进行组态相互作用, 共产生 196 个单激发态, 加上基态共 197 个态。有关 UV 谱的计算结果见表 1, 表中还列出了实验值^[6], 以资比较。

由表 1 可见卟啉镍 UV 谱的特点是: (1) 最低能量跃迁为很弱的 Q 带; (2) 次低能量跃迁为很强的近紫外 B 带; (3) B 带以下为很宽的弱 N 带和 L 带。计算结果与实验基本符合。

表 1 卟啉镍的 UV 谱

谱带	计 算 值		实 验 值 ^[6]	
	跃迁能(cm^{-1})	振子强度	跃迁能(cm^{-1})	振子强度
Q	16034.1	0.0566	15900	0.002
B	29686.8	2.6063	28400	1.14
N	34828.2	0.1058	33900	0.16
L	39665.1	0.2629	37400	0.12

通常情况下当光强增加时, 光透射也增加, 这属于饱和吸收; 与此相反, 当激光强度增加时光透射反而减少, 这就是反饱和吸收, 反饱和吸收已在光学限辐器等高技术领域得到应用^[7]。目前人们已观察到某些卟啉类分子具有反饱和吸收现象^[8,9]。本文通过量子化学计算, 讨论卟啉镍分子产生反饱和吸收的微观机制。

激光与分子的作用一般来说可以用图 2 所表示的能级体系来描述。

激光使分子从基态 S_0 激发到不稳定的激发单态 S_1 (跃迁截面为 σ_s), 很快 ($< 1 \text{ ps}$) 分子从 S_1 态弛豫到最低激发单态 S_1 上, 该能级的弛豫速度为 $K_s = 1/\tau_s$, 其中一部分是体系间的无辐射衰变, 速度为 K_{ISC} , 终态为 T_1 ; 另一部分是辐射与非辐射共存的单态体系内衰变, 速度为

1991 年 9 月 13 日收到。本文为国家自然科学基金资助的课题。

a) 吉林大学理论化学研究所。b) 吉林大学物理系。

$K_S - K_{ISC}$. 从单态 S_1 (或 S_x) 跃迁到更高的激发单态 S_n 或从三态 T_1 到更高的三态 T_n 也是可以发生的, 其跃迁截面分别为 σ_{ex}^S 和 σ_{ex}^T . 从 S_n 或 T_n 回到第一激发态 S_1 或 T_1 的弛豫速度非常快. 由于实验上所用的激光脉冲宽度为 $\tau_L = 80\text{ps}$, 因此可作以下简化:

1. 从最低三态 T_1 回到单态 S_0 的弛豫时间 $\tau_T \gg 100\tau_L$, 因此可以忽略.

2. 由于分子在 S_x , S_n 和 T_n 态上弛豫时间非常短 ($\ll \tau_L/100$), 因此这些态上短暂的存在可以忽略.

下面我们给出用 INDO/CI 方法计算得到的卟啉镍分子各有关激发态的能级, 如表 2 所示. 将这些能级及有关的跃迁作图, 如图 3 所示, 图中标明了有关跃迁计算所得的振子强度^[5], 即代表跃迁几率.

S_0 是卟啉镍分子的基态(单态), S_1 为第一激发单态即 Q 带, S_x 是 B 带, T_1 、 T_n 分别代表最低三态和高激发三态. 图 3 中所有激发态能级均存在简并, 这是由于卟啉镍分子有很高的对称性, 其分子轨道能级就存在简并所致.

表 2 卟啉镍分子激发态能级
(单位: cm^{-1} , 以基态能级为能量零点)

能级	能级差
S_1 16034.1	
S_x 29686.8	$S_n - S_1$ 29475.6
S_n 45509.7	
T_1 9016.2	$T_n - T_1$ 32670.5
T_n 41686.7	

若选择合适的激光, 即 $\hbar\omega$ 等于 S_x 态的能量(以 S_0 为能量零点), 则基态电子将向 S_x 态跃迁, 如图 3 所示, 跃迁几率很大.

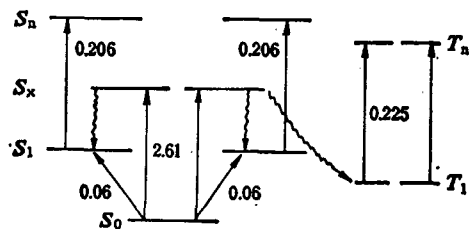


图 3 卟啉镍分子的能级及跃迁

从表 2 可见, S_n 和 S_1 、 T_n 和 T_1 的能级差和 S_x 的能量十分接近, 因此当光强增加时, 从 S_x 态衰减到 S_1 态和 T_1 态上的电子将继续向 S_n 和 T_n 跃迁, 其跃迁几率都不小, 分别为 0.206 和 0.225.

由于这种电子跃迁吸收了入射光的能量, 因此透射光强度减弱, 即发生了反饱和吸收现象. 这种反饱和吸收来源于分子激发态的吸收.

反饱和吸收可引起三阶非线性光学系数的增加, 故此类物质是另一类非线性光学介质. 反饱和吸收可能应用于图象信号处理, 光学限幅器和光学双稳器中.

参 考 文 献

- [1] Maggiora, G. M.; Weimann, L. J., *J. Quant. Chem. Biology Symp.*, 1974, 1, 179.

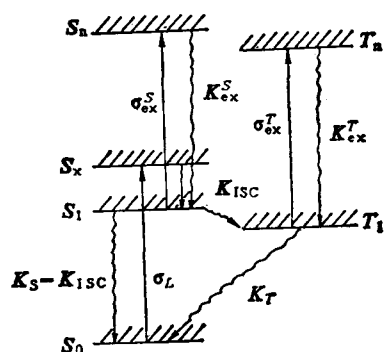


图 2 激光与分子的相互作用

- [2] 王志中, 李 君, 封继康, 高等学校化学学报, **1991**, *12*, 365.
- [3] Hoard, E. B.; Hamor, M. J.; Hamor, T. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2834.
- [4] Flescher, E. B.; Miller, O. K.; Webb, L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 2342.
- [5] Ridley, J.; Zerner, M., *Theor. Chim. Acta.*, **1973**, *32*, 111.
- [6] Edwards, E.; Dolphin, D.; Gouterman, M., *J. Mol. Spectrosc.*, **1970**, *35*, 90.
- [7] Lee, W.; Stephen, T.; McCahon, W., “国际激光和电光学会论文集”, OLEO, Anaheim, **1989**, p. 158.
- [8] Blau, W.; Byrne, H.; Denis, W. M., *Opt. Commun.*, **1985**, *56*, 25.
- [9] 费浩生, 韩 力, 艾希成, 赵家龙, 殷 锐, 沈家聪, 科学通报, **1991**, *36*, 994.

The Excited States and Reverse Saturable Absorption of Ni-Porphyrin Molecule

Feng, Ji-Kang* Gao, Xu-Ling^{a)} Fei, Hao-Sheng^{b)} Sun, Jia-Zhong^{a)}

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

Abstract

Using INDO/CI method we have studied the electronic structure, UV spectrum, excited states of Ni-Porphyrin and suggest a micromechanism of reverse saturable absorption of Ni-porphyrin molecule theoretically.

a) Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University

b) Department of Physics, Jilin University